

## ФІЗИКА ТА ХІМІЯ

УДК 628.34, 628.337

**Яцков М. В., к.т.н., с.н.с., Корчик Н. М., к.т.н., доцент, Пророк О. А., аспірант** (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

**ВИЛУЧЕННЯ МІДІ ІЗ ВИСОКОКОНЦЕНТРОВАНИХ  
МЕТАЛОВІСНИХ ВІДХОДІВ ІЗ ПОДАЛЬШИМ ЇЇ  
ВИКОРИСТАННЯМ**

Наведені основні методи та технологічні параметри для отримання сполук міді із мідновмісних вод у формі концентратів. Створена технологія також дозволяє отримувати воду, яка очищена від даної сполуки.

**Ключові слова:** мідь та її сполуки, отримання сполук міді заданого складу із розчинів, природні води, концентровані стічні води (КСВ), очисні системи (ОС), доочищення (Д).

Серед різних видів забруднення навколишнього середовища, хімічне забруднення має особливе значення. Воно являє собою зміну природних хімічних властивостей навколишнього середовища за рахунок збільшення вмісту в ній шкідливих домішок як неорганічної (мінеральні солі, кислоти, луги, глинисті частки), так і органічної природи (нафта й нафтопродукти, органічні залишки, поверхнево-активні речовини, пестициди).

До особливої групи забруднювачів варто віднести висококонцентровані металовмісні відходи гальванічних виробництв (суспензії, осади і шлами), що утворюються при очищенні проміжних стічних вод чи утилізації робочих розчинів, при цьому після захоронення деякі сполуки металів під дією зовнішніх фізичних і хімічних факторів переходять у розчинні форми і проникають у ґрунти та дренажні води. Причому, присутнім в них сполукам важких металів ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) властива значна токсична, канцерогенна та мутагенна дія на людину.

Стічні води гальванічних виробництв містять іони важких металів, серед яких значна кількість припадає на іони купруму  $\text{Cu}^{2+}$ , які скидаються не до кінця очищеними до міської каналізаційної мережі чи найближчої річки та водних об'єктів, а також забруднюють дренажні води і ґрунтовий покрив за місцем захоронення їх осадів.

Мідь – елемент І групи періодичної системи. Клас небезпечності

за гігієнічними нормативами I–III. Ґрунт: середній вміст 6–60 мг/кг у ґрунтах. Мідь – один із найменш рухомих ВМ, хоча концентрація у ґрунтових розчинах доволі висока – 3–135 мкг/л. Переважаючою рухомою формою є катіон з валентністю +2. Незважаючи на значну роль міді у багатьох фізіологічних процесах і високу толерантність щодо неї рослин, цей елемент розглядається як дуже токсичний (удвічі токсичніший за цинк): надлишок  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Cu}^+$  призводить до пошкодження тканин, витягнутості клітин кореня, зміни проникності мембран, переокислення ліпідів у мембранах хлоропластів та інгібування переносу електронів при фотосинтезі. Пригнічується антиокислювальний захист клітин. Концентрацію міді 60 мг/кг вважають надлишковою, що може призвести до хлорозів у рослин. Токсичний вплив на ґрунтову мікрофлору, мідь та її сполуки доволі токсичні для ґрунтової мікрофлори. Забруднення 3 мг/кг і більше супіщаного ґрунту призводить до пригнічення активності нітрифікуючих бактерій. Особливою токсичністю володіє сульфат міді.

Таким чином, очищення стічних вод гальванічного виробництва повинно вирішувати, крім добування очищеної води, наступні завдання:

- утилізацію важких металів та виділення їх в індивідуальному вигляді;
- рішення екологічних проблем, пов'язаних із захороненням шламів.

Найбільш поширеним методом очищення стічних вод гальванічних виробництв від іонів важких металів є реагентний, де в якості основного компонента використовують вапняну суспензію. В результаті утворюються нерозчинні сполуки з іонами важких металів і накопичується значна кількість гальванічних шламів [1].

Переробка відходів важких металів (у формі захоронених осадів на полігоні) є надто ускладненою і нерентабельною, через що постає завдання розробки методів утилізації важких металів як останньої завершальної стадії гальванічного виробництва, при якому:

1) шлами, осади, що є продуктами перетворення домішок являють собою висококонцентровані суспензії заданого складу, які в подальшому можуть використовуватись для виробництва певного виду продукції чи отримання металів у чистому вигляді. Оскільки для діючих підприємств здебільшого неможливо забезпечити організацію локальних циклів для очищення стічних вод від окремих стадій виробництва, то необхідно передбачити попередню реекстракцію металів із шламів, осадів, що утворюються із загального стоку стічних вод;

2) продукти перетворення металовмісних відходів повинні бути сполуками – аналогами природних мінералів і напівпродуктами існуючих виробництв, які фізико-хімічно стійкі і підлягають подальшій

утилізації.

Для вибору способу і методу очищення розглянули основні властивості міді і їх сполук, що наведені в таблиці 1 і 2.

Таблиця 1

Характеристика комплексних сполук відпрацьованих технологічних розчинів від операцій травлення виробництва друкованих плат (ВТР)

Технологічні операції	Тип ВТР	Іон	$\varphi = \frac{z}{r}$	Заряд іону	Тип електронної конфігурації	Комплекс	pK нестійкості комплексного іона
Металопокриття. Підготовка поверхні	купрум-вмісні	$\text{Cu}^{2+}$	0,36	2+	3	$\text{CuNH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]^{2+}$	10,7
		$\text{Cu}^{2+}$	0,36	2+	3		13,0
		$\text{Cu}^{+}$	0,96	1+	2	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	7,8
		$\text{Cu}^{2+}$	0,36	1+	3	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	0,08
						$[\text{CuCl}]^+$	

Таблиця 2

Характеристика міді і їх речовин – продуктів утилізації

pH переходу у нерозчинний стан	Комплекси з аміаком	Формула і форма осаду гідроксисполуки	Мінерали в природі (аналоги продуктам утилізації)	Сполуки, що використовуються в народному господарстві і промисловості	Оптимальний продукт утилізації
7,4-9,1	+	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ Суспензія $\text{ДР} = 2,2 \cdot 10^{-20}$	ковеллін $\text{CuS}$ , азурит $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$		Гідроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , Гідроксокарбонат $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ , Хлорокисна мідь, Цитрат міді $\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)_2$

В таблиці 2 наведений склад мінералів, для яких властивий найбільш термодинамічний стійкий стан, а також відповідні способи їх переробки у готовий продукт. Так,

1) із гідроксиду  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  і гідроксокарбонату  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  можна отримати будь-які сполуки міді залежно від необхідної сфери вико-

ристання, при цьому гідроксид переходить у гідрокарбонат під впливом оксиду вуглецю повітря.

2) хлорокисна мідь і цитрат використовуються в народному господарстві та як компонент для виготовлення антикорозійних покриттів.

На підставі аналізу характеристик металів, що наведені в таблиці 1, та речовин – продуктів утилізації можна зробити висновок, що мідь знаходиться у формі комплексних сполук, які добре розчинні в широкому діапазоні рН. Комплексоутворення впливає на вилучення компонентів з технологічних розчинів з метою їх знезаражування, утилізації і регенерації. Насамперед змінюється реакційна здатність іонів при комплексоутворенні.

Тому в даній роботі проведені дослідження умов вилучення міді  $\text{Cu}$  у формі  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ , що має найменшу розчинність і підлягає подальшій утилізації (переробці) для виготовлення хлорокисної міді чи цитратного хелату міді.

Запропонована технологія передбачає вилучення купруму з комплексних сполук, що включає попереднє регулювання рН та  $E_h$  ВТР (що забезпечує руйнування комплексних сполук окиснення  $\text{Cu}^+$ ) від операцій травлення, що дозволяє зменшити витрату реагенту для осадження, а також збільшити чистоту продукту.

Процес хімічного осадження включає:

- хімічні перетворення та початок появи частинок твердої фази;
- хімічні перетворення та утворення частинок твердої фази у всьому об'ємі осадження та співосадження.

Загальна схема утилізації зображена на рис. 1.



Рис. 1. Схема утилізації водних систем, що містять іон купруму  $\text{Cu}^{2+}$

Для різних видів відпрацьованих технологічних розчинів від операцій травлення встановлюються оптимальні параметри на під-

ставі фізико-хімічних досліджень, що включають:

- криві потенціометричного титрування, що дозволяє визначити можливість та умови автоматичного регулювання процесу осадження за значенням рН (Eh), для цього використовуються параметри із діаграми Пурбе для осадження, рис. 1. Згідно проведених досліджень оптимальним діапазоном є рН= 9-10 і Eh=0,8-1,2.

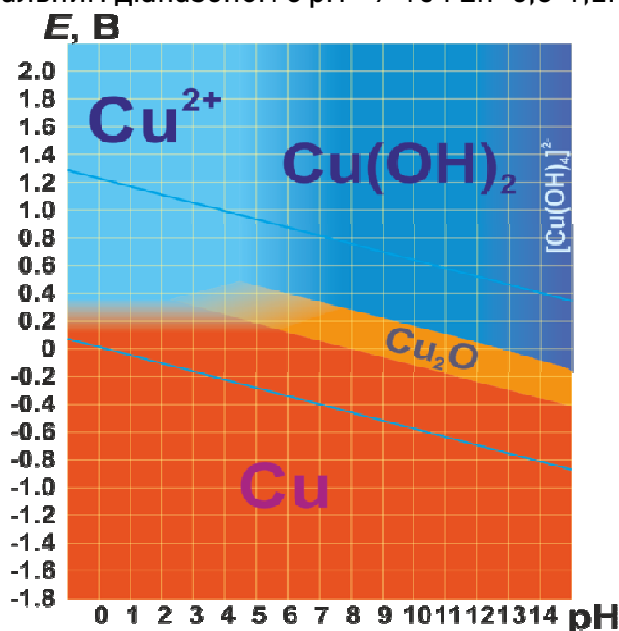


Рис. 2. Діаграма Пурбе для осадження міді із розчинів

- витрати реагенту;
- кінетичні криві осадження (криві розгону), що дозволяє визначити час перебування реагентів в реакторах для ідентифікації моменту, закінчення процесу утворення та розділення зависі.

Переважною формою в розчині при рН 5,6-10 і наявності іонів амонію є тетраамінокупро-іон  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , досить велика частка й іонів  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ , а величини рівноважних концентрацій інших комплексів, у тому числі і гідроксосполук міді, – малі.

При періодичному процесі правильний вибір головного параметра набуває особливого значення. Так, в даній системі  $\text{Cu}^{2+}-\text{OH}^--\text{H}_2\text{O}$  визначальне значення для хімізму процесу має надлишок в системі надлишку того чи іншого реагенту, тому основним параметром в даних умовах осадження є мольне співвідношення реагентів в реакційному середовищі. Якщо потрібно отримати осад гідроксиду міді, то головним параметром осадження є співвідношення  $\text{Cu}^{2+}/\text{OH}^-$ , яке досягається прямим приливанням розчину солі  $\text{Cu}^{2+}$  в розчин лугу, оскільки надлишок  $\text{OH}^-$  в реакційному середовищі обмежує хімізм

процесу взаємодією із утворенням лише гідроксиду міді  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Проте, великий надлишок реагенту не є досить доцільним, тому для забезпечення ефективного вилучення доцільним буде отримання основної солі складу  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ , головним параметром вилучення якої є співвідношення  $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}$  в реакційній суміші, що досягається прямим одночасним внесенням розчину лугу із карбонатом.

В процесі обробки відбуваються екзотермічні реакції, в результаті яких температура сягає  $40^\circ\text{--}50^\circ\text{C}$ , що дозволяє добувати осад потрібної консистенції (легко знімається з фільтрувальної перегородки).

Хімізм процесу:

1) Осадження осаду заданого складу сумішшю  $\text{KOH}$  і  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при  $\text{pH}$  11,5-12, яке руйнує хелатні і лігандні косплекси міді ( $\text{EDTA}$  і етанолдіаміну) і висаджує мідь у формі гідроксокарбонату:

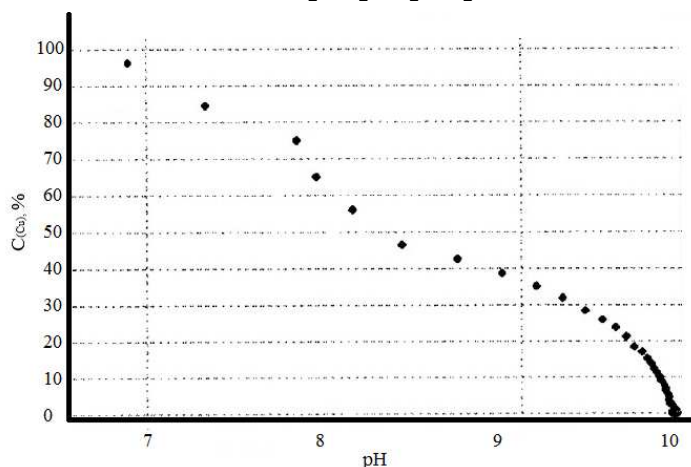
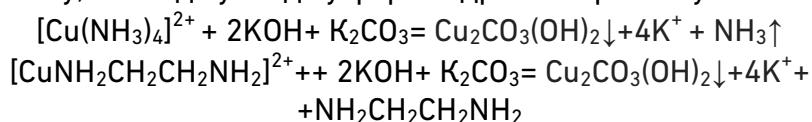
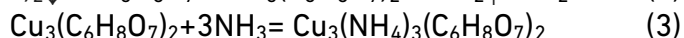
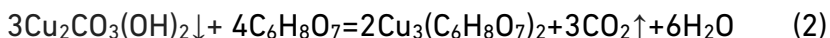
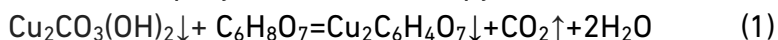


Рис. 3. Вміст іонів міді  $\text{Cu}^{2+}$  в розчині при обробці під час додавання суміші реагентів  $\text{K}_2\text{CO}_3$  і  $\text{KOH}$  для осадження  $\text{Cu}^{2+}$  із комплексу  $\text{EDTA}$

Подачу реагентів здійснюють в три етапи, що дозволяє зменшити перенасичення розчину за купрумом і забезпечити сприятливі умови для утворення твердої фази в метастабільній області. В результаті утворюються більш крупні частинки твердої фази, що також обумовлює зменшення вмісту домішок, здатних адсорбуватись на їх поверхні. Таким чином, забезпечуються умови для підвищення виходу продукту і зниження ступеня його забруднення, із утворенням пористого добре фільтруючого осаду.

2) На другому етапі після відділення осаду його обробляють ли-

монною кислотою чи соляною кислотою для отримання готового продукту переробки у вигляді осаду малорозчинного хелатного цитрату міді (1), який розчиняється при додаванні аміаку (3) або 3-заміщеного розчинного цитрату зеленого кольору (2) :



**Таким чином,** встановлена можливість вилучення міді із високонцентрованих суспензій (осади після реагентної обробки, шлами з гальванічних ванн, відпрацьованих електролітів цинкування і продуктів реекстракції) гальванічного виробництва із застосуванням суміші реагентів із отриманням осадів заданого складу, придатних для подальшої утилізації чи отримання готової для використання продукції, що може бути завершальною стадією гальванічного виробництва і забезпечує повне вилучення міді.

Спосіб обробки, який розглядається, можна рекомендувати для гальванічних виробництв: покриття метизів, контейнерів (теплиці, баки для збору сміття тощо).

1. Plyatsuk L. and Melnik A. Analysis of electroplating wastewater treatment in Ukraine, Transactions of Sumy State University, 2008, no.2, pp. 116-120
2. Химическая энциклопедия : В 5 т. / гл. ред. Кнунянц И. Л. [до 1992 г.], Зефиров Н. С. [с 1995 г.]. – М. : Сов. энцикл. 3. Бесков В. С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: Учебник для вузов / Бесков В. С., Сафронов В. С. – Москва : Химия, 1999. – С. 472. 4. Большая Рос. энцикл. – 1988-1998. 5. Живописцев В. П. Аналитическая химия цинка / Живописцев В. П., Селезнева Е. А. – Москва : Издательство «Наука», 1975. 6. Семенов А. А. Очерки по химии природных соединений / Семенов А. А. – 2000. – 664 с.

Рецензент: к.т.н., доцент Гаращенко В. І. (НУВГП)

---

**Yatskov M. V., Candidate of Engineering, Senior Research Fellow,  
Korchyk N. M., Candidate of Engineering, Associate Professor, Prorok  
O. A., Post-graduate Student** (National University of Water and  
Environmental Engineering, Rivne)

## **COPPER RECOVERY FROM HIGHLY CONCENTRATED METAL CONTAINING WASTEWATER WITH ITS FURTHER USE**

**In article adduced the basic techniques and technological parameters**

for copper water compounds in the form of concentrates. Established technology also allows to receive water that cleansed of the compound.

**Keywords:** copper and its compounds, obtaining copper compounds certain composition from the solutions, natural water, concentrated wastewater (CSR) cleaning system (OS), refining (D).

---

Яцков М. В., к.т.н., с.н.с., Корчик Н. М., к.т.н., доцент, Пророк А. А., аспирант (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)

### **ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ С ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ С ДАЛЬНЕЙШИМ ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ**

Приведены основные методики и технологические параметры для получения соединений меди с медесодержащих вод в форме концентратов. Создана технология также позволяет получать воду, которая очищена от данного соединения.

**Ключевые слова:** медь и ее соединения, получение соединений меди заданного состава из растворов, природные воды, концентрированные сточные воды (КСВ), очистные системы (ОС), доочистка (Д).

---